

TNO-rapport
PML 1999-A94

Stabiliteit kruiden 1998

TNO Prins Maurits Laboratorium

Lange Kleiweg 137
Postbus 45
2280 AA Rijswijk

Telefoon 015 284 28 42
Fax 015 284 39 58

Datum
december 1999

Auteur(s)
dr. B.J. van der Meer
ir. M.N. Boers
ing. W.P.C. de Klerk

Rubricering
Vastgesteld door : ing. A.A. Robberegt
Vastgesteld d.d. : 11 oktober 1999
(deze rubricering wijzigt niet)

Titel : Ongerubriceerd
Managementuitreksel : Ongerubriceerd
Samenvatting : Ongerubriceerd
Rapporttekst : Ongerubriceerd

Alle rechten voorbehouden.
Niets uit deze uitgave mag worden
vermenigvuldigd en/of openbaar
gemaakt door middel van druk, foto-
kopie, microfilm of op welke andere
wijze dan ook, zonder voorafgaande
toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd
uitgebracht, wordt voor de rechten en
verplichtingen van opdrachtgever en
opdrachtnemer verwezen naar de
Algemene Voorwaarden voor Onder-
zoeksoopdrachten aan TNO, dan wel
de betreffende terzake tussen de
partijen gesloten overeenkomst.
Het ter inzage geven van het
TNO-rapport aan direct belang-
hebbenden is toegestaan.

© 1999 TNO

DISTRIBUTION STATEMENT A
Approved for Public Release
Distribution Unlimited

Exemplaar nr. : 11
Oplage : 24
Aantal pagina's : 29 (excl. RDP & distributielijst)
Aantal bijlagen : -

20000127 052

TNO QUALITY INSPECTED 1

TNO Prins Maurits Laboratorium is onderdeel
van de hoofdgroep TNO Defensieonderzoek
waartoe verder behoren:

TNO Fysisch en Elektronisch Laboratorium
TNO Technische Menskunde



AQFOO-04-1016

Nederlandse Organisatie voor toegepast-
natuurwetenschappelijk onderzoek TNO

Stabiliteit kruiden 1998

dr. B.J. van der Meer
lr. M.N. Boers
ing. W.P.C. de Klerk
december 1999

TNO-rapport PML 1999-A94

Probleemstelling

LBBKL-Munitiebedrijf heeft het TNO Prins Maurits Laboratorium (TNO-PML) opdracht gegeven om de kennis omtrent het thermisch gedrag van kruiden onder diverse omstandigheden te verbeteren en (nieuwe) testen te ontwikkelen om veranderingen in kruideneigenschappen te kunnen bestuderen. Daarnaast heeft het TNO-PML zitting in de ad hoc NATO-expertgroep 'Explosives Stability and Compatibility' (thans 'Life Assessment Experts Working Party') van AC310 SubGroup I. In deze groep worden de thermisch-analytische STANAG's (Standard NATO Agreement) voorbereid. Voor deze expertgroep worden werkzaamheden en experimenten uitgevoerd ter ondersteuning van de vergadering en als onderbouwing voor de inhoud van deze STANAG's.

De resultaten van dit project dienen als input voor de verbetering van de kruidsurveillance.

Beschrijving van de werkzaamheden

Het onderzoek betreft werkzaamheden in het jaar 1998. Daarbij is vooral aandacht besteed aan de meettechniek van de warmteontwikkelingsmeter (WOM), de invloed van de relatieve vochtigheid op de warmteproductie van SB-, DB- en DEGDN-kruit (repectievelijk 'single base', 'double base' en diethyleenglycoldinitraat) en de invloed daarvan op de veilige diameter. Met veilige diameter wordt bedoeld: de grootste diameter van een munitieartikel waarbij geen gevaarlijke stijging van temperatuur optreedt.

Resultaten en conclusies

Bekeken is de warmtehuishouding in en de ijkingprocedure van de WOM. Verder onderzoek is gestart om een goed beeld van de werking van het apparaat te krijgen. Ook kan hiermee worden bekeken of er nog verbeteringen in de signaalgrootte zijn te behalen.

De invloed van vocht op SB-kruiden is overeenkomstig eerder gevonden resultaten, namelijk dat de warmteproductie toeneemt met een hogere relatieve vochtigheid bij 85 °C. Dit heeft een daling van de veilige diameter tot gevolg. Het reactieverloop van kruiden bij hogere relatieve vochtigheid dient nog te worden bepaald.

Met behulp van silicagel kan onder droge condities de laagste warmteproductie worden ingesteld. Dit geldt niet voor de DB- en DEGDN-kruiden; hier wordt een veel hogere warmteproductie waargenomen.

Via de werkzaamheden voor de AC310/SG I EWP (Expert Working Party) heeft Nederland een belangrijke bijdrage geleverd aan de totstandkoming van een aantal STANAG's. Momenteel wordt gewerkt aan de 'Heat Flux Calorimetry STANAG' waarmee de veilige opslagperiode van kruiden bepaald kan worden. Dit is voor het TNO-PML geen nieuwe surveillancemethode, maar voor veel andere landen wel. Verwacht wordt dat met deze methode een langere levensduur voor kruiden kan worden bepaald omdat de aanvang van de instabiele periode bij diverse temperaturen in de WOM goed waar te nemen is.



Defensieopdracht A96KL446

TECHNISCHE
MILITAIR
NATUURWETENSCHAPPELIJKE
ORGANISATIE

Het onderzoek geeft een goed beeld van de complexiteit van een schijnbaar eenvoudige meettechniek als de warmteontwikkeling. Het onderzoeken van de geconstateerde effecten verhoogt de betrouwbaarheid van de surveillance van kruiden.

Toepasbaarheid

De resultaten van het onderzoek worden direct, dan wel op termijn in het surveillance-programma overgenomen.

Vervolgonderzoek

Het project 'Stabiliteit kruiden' loopt tot eind 1999. Het is de bedoeling dat daarna een vervolgopdracht geformuleerd wordt.

Projectinformatie

Projecttitel

Stabiliteit kruiden

Projectnummer TNO-PML

014.10232

Omschrijving programma

Het doel van dit project (A96KL446) is het verbeteren van kennis omtrent het thermisch gedrag van kruiden onder diverse omstandigheden en het ontwikkelen van (nieuwe) testen om veranderingen in kruideneigenschappen te kunnen bestuderen. Tevens wordt onderzoek uitgevoerd voor de NATO-expertgroep 'Explosives Stability and Compatibility' van AC310 SG I. De resultaten van dit project dienen als input voor de verbetering van de kruitsurveillance, uitgevoerd onder opdracht A98KL414.

Planning programma (tijdspad)

De looptijd van het project is van 1996 tot en met 1999.

Projectbegeleider defensie

Maj. J. Evertse, LBBKL-Munitiebedrijf.

Per eind 1998:

Maj. A. Schoggers, LBBKL-Munitiebedrijf

Projectleider TNO-PML

dr. B.J. van der Meer, Divisie Munitietechnologie en Explosieveiligheid, researchgroep Eigenschappen Energetische Materialen.

Communicatie

Er is één keer, in het voorjaar van 1999, overleg geweest met Maj. A. Schoggers over de voortgang van het project.



Samenvatting

In dit rapport worden de resultaten weergegeven van onderzoek dat zich richt op het verbeteren van de surveillance. Met dit project (A96KL446) worden waarnemingen waarvoor binnen de gewone surveillanceopdracht (A98KL414) geen ruimte is nader onderzocht. Hieraan was behoefte ontstaan omdat gedurende de laatste 20 jaar de surveillancemethode geen noemenswaardige verandering had ondergaan. Soms werden tijdens die surveillance-experimenten interessante waarnemingen gedaan.

Allereerst is aandacht besteed aan het warmteontwikkelingsapparaat en de meetprocedure. Hoewel het principe van de warmteontwikkeling en het ontstaan van een meetbaar signaal bekend is, bestond er over de wijze waarop de warmteproductie door het kruit tot een meetbaar signaal leidt, geen goed beeld. De werking is nader onderzocht door een aantal parameters te variëren (ijkprocedure, vulgraad en voorbehandeling van het meetvaatje).

Vervolgens zijn de meetomstandigheden gevarieerd, voornamelijk de relatieve vochtigheid van de lucht. Ook is water direct aangebracht op het kruit en is onder zeer droge omstandigheden gemeten. Het blijkt dat voor SB-kruit de warmteproductie het hoogste is indien het water direct op het kruit wordt aangebracht. Voor DB- en DEGDN-kruiten is dat niet het geval. Voor die kruiten is juist onder droge omstandigheden de hoogste warmteproductie gemeten. Het is vrijwel zeker dat dit niet komt door een verhoogde ontledingssnelheid van het kruit, maar wat wel de oorzaak is, is nog niet bekend.

Tenslotte zijn werkzaamheden als gevolg van deelname aan de NATO SG I-werkgroep 'Life Assessment Expert Working Party', gerapporteerd. Deze groep heeft een aantal STANAG's geproduceerd en heeft het laatste jaar voornamelijk gewerkt aan STANAG 4542, de 'Heat Flux Calorimetry' STANAG en de STANAG over composiet propellants (beide hebben nog geen nummer, zie hoofdstuk 4.1).

Inhoud

Managementuittreksel	2
Samenvatting.....	4
1 Inleiding.....	6
1.1 Hoe wordt de warmteproductie in de warmteontwikkelings-meter bepaald?.....	7
1.2 Energieproductie en temperatuur	9
1.3 IJkprocedure WOM.....	10
2 Werkpakket 1	13
2.1 Invloed van relatieve vochtigheid van de lucht op de kruitstabiliteit	13
3 Werkpakket 2.....	20
3.1 Verbetering warmteproductiesignaal	21
4 Werkpakket 3.....	23
4.1 Deelname AC310/SG I 'Life Assessment Expert Working Party'	23
5 Conclusies.....	28
6 Ondertekening	29

1 Inleiding

Het doel van dit project is het verbeteren van kennis omtrent het thermisch gedrag van kruiden onder diverse omstandigheden en het ontwikkelen van (nieuwe) testen om veranderingen in kruideneigenschappen te kunnen bestuderen. Tevens wordt onderzoek uitgevoerd ten behoeve van de expertgroep 'Explosives Stability and Compatibility' (vanaf 1999: 'Life Assessment Experts Working Party') van AC310 SubGroup I. De resultaten van dit project dienen als input voor de verbetering van de kruitsurveillance.

Het surveillanceprogramma ten behoeve van de kruiden van de Koninklijke Luchtmacht (KL) wordt al vele jaren op een standaardwijze uitgevoerd (onder opdracht A81KL052 en met ingang van 1998 onder A98KL414 'Stabiliteitsbeoordeling kruiden'). Daarbij worden regelmatig resultaten verkregen die nader onderzoek vereisen. Omdat kruiden niet altijd meer onder standaardomstandigheden worden opgeslagen, bestaat behoefte aan onderzoek ter verbetering van het inzicht in het gedrag van kruiden onder verschillende omstandigheden. Dit nader onderzoek wordt uitgevoerd onder de opdracht A96KL446 'Stabiliteit kruiden'. De resultaten van dit project kunnen ertoe leiden dat nieuwe testen aan het surveillanceprogramma worden toegevoegd of bestaande testen worden aangepast.

Het eerste rapport¹ onder deze opdracht betrof een onderzoek naar kruid uit munitieartikelen die 15 maanden in Cambodja zijn geweest.

In dit tweede rapport wordt verslag gedaan van dit onderzoek over het jaar 1998. Daarbij is in dit onderzoek vooral aandacht besteed aan de meettechniek van de warmteontwikkelingsmeter (WOM), de invloed van de relatieve vochtigheid op de warmteproductie van SB-, DB- en DEGDN-kruid en de invloed daarvan op de veilige diameter.

Daarnaast heeft het TNO Prins Maurits Laboratorium (TNO-PML) zitting in de adhoc expertgroep 'Life Assessment Experts Working Party' van AC310 SubGroup I. In deze groep worden de thermo-analytische STANAG's voorbereid. Voor deze expertgroep worden werkzaamheden en experimenten uitgevoerd ter ondersteuning van de vergadering. Ook worden experimenten uitgevoerd die als basis dienen voor de inhoud van deze STANAG's. In dit rapport wordt van die werkzaamheden eveneens verslag gedaan.

¹ Meer, B.J. van der en Klerk, W.P.C. de, 'Stabiliteitsonderzoek aan kruiden uit teruggescheerde munitieartikelen uit Cambodja', TNO-rapport PML 1997-A95.

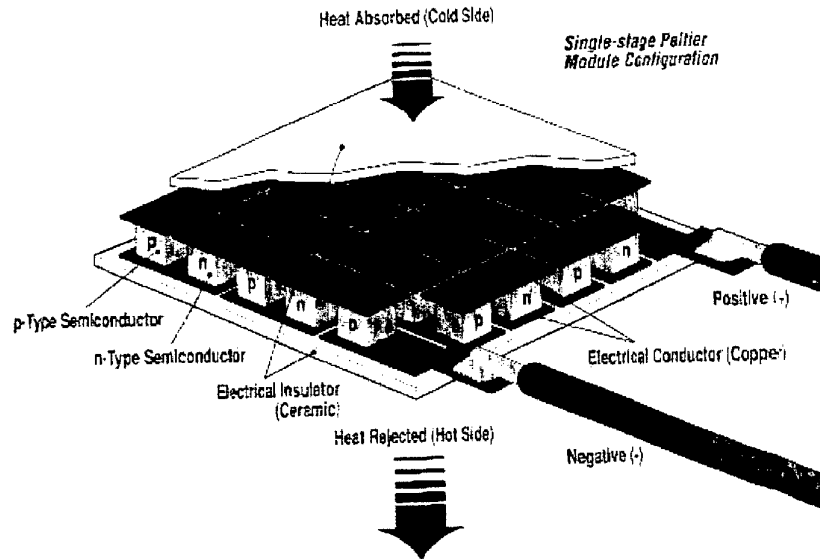
1.1 Hoe wordt de warmteproductie in de warmteontwikkelingsmeter bepaald?

In de warmteontwikkelingsmeter (WOM²), maar ook in commercialisatie daarvan, de 'Thermal Activity Monitor' (TAM), wordt gebruikgemaakt van een thermo-elektrisch element (gebaseerd op het Peltier-effect) om de warmteproductie van een niet-stabiele stof te registreren. De naam 'Peltier-effect' refereert aan een gebruik van dit thermo-elektrische element waarbij warmte van een te koelen ruimte naar buiten wordt gepompt, een ruimte waar deze warmte kan worden afgegeven. Thermo-elektrische elementen hebben de eigenschap dat met een elektrische stroom gelijktijdig een warmte-stroom of energiestroom optreedt.³ Door een spanning aan te brengen over dergelijke elementen in een gesloten circuit wordt door de daarmee opgewekte elektrische stroom een warmtestroom gegenereerd met als gevolg een temperatuurverschil over deze elementen.

In de WOM en de TAM wordt echter op omgekeerde wijze gebruik gemaakt van deze thermo-elektrische eigenschap. Door een temperatuurverschil over het element aan te brengen, als gevolg van een exotherme reactie in een ontledend kruit dat aanwezig is aan één zijde van dit element, en door de andere zijde op constante temperatuur te houden, wordt een spanning over dit element aangebracht (het Seebeck-effect). Hoe meer energie bij ontleding vrijkomt des te groter het temperatuurverschil en des te groter de elektrische spanning ΔV over het element (er bestaat een lineair verband tussen spanning en temperatuurverschil: $\Delta V = S * \Delta T$, waarin S het thermo-elektrische vermogen (of thermovermogen) is. S is voor veel materialen van de orde $\sim 1 \mu\text{V/K}$. Dit element is in een 'open circuit' opgenomen, waardoor dit spanningsverschil blijft bestaan omdat er, afgezien van een zeer kleine stroom ter bepaling van de spanning, geen elektrische stroom loopt. De in de warmteontwikkelingsmeter gebruikte thermo-elementen bestaan uit een aantal p- en n-type halfgeleiders, die een groot Seebeck-effect vertonen. In figuur 1 is een voorbeeld van zo'n element weergegeven.

² De WOM wordt hoofdzakelijk gebruikt voor de surveillance van de kruiden in gebruik bij de Koninklijke Landmacht; de TAM wordt hoofdzakelijk voor onderzoekdoeleinden gebruikt.

³ Ashcroft, N.W. en Mermin, N.D., 'Solid state physics', Holt-Saunders International Edition, 1981.



Figuur 1: Opbouw en werking van thermo-element in gebruik in WOM en TAM.

De gevoeligheid A (V/W) van een thermo-element is⁴:

$$A = \frac{V}{\frac{dQ}{dt}} \quad (1)$$

waarin V de spanning is die het thermo-element genereert bij een warmteproductie dQ/dt (Watt). In het geval alle warmte door het thermo-element stroomt, is:

$$\frac{dQ}{dt} = G_{tc} * n * \Delta T \quad (2)$$

G_{tc} is de warmtegeleidingscoëfficiënt van een thermo-element en n is het aantal p-n-overgangen.

V wordt gegeven door $V = n * S * \Delta T$. A is nu gelijk aan:

$$A = S / G_{tc}$$

De gevoeligheid van een thermo-element wordt dus niet bepaald door het aantal p-n-overgangen in een thermo-element, maar door een lage warmtegeleiding en een hoge Seebeck-coëfficiënt. Bij de selectie een thermo-element dient hiermee rekening te worden gehouden.

Typische maximale uitgangssignalen voor de WOM in gebruik bij TNO-PML zijn van de orde van 10 mV, die zijn verkregen na een versterking van 500 maal. De spanning die het thermo-element dan levert bedraagt dus 20 μ V. Het thermo-element dat thans in gebruik is in de WOM bevat 127 elementen (p- en n-type

⁴ Wadsö, I., 'A brief introduction to calorimetry and thermodynamics', Lund University, januari 1998.

halfgeleiders, Melcor CP 1.0-127-05L) zodat per element $\sim 0,16 \mu\text{V}$ spanning gegenereerd wordt. Dit komt overeen met maximaal enkele tienden graden Celsius temperatuurverschil tussen bovenzijde en onderzijde van het thermo-element.

Er bestaan nu twee beeldvormingen van het warmtetransport in de WOM. In één voorstelling is de warmteproductie onafhankelijk van de vulgraad, in de andere neemt de warmteproductie ongeveer lineair toe met de vulgraad. Het is dus van belang na te gaan wat de precieze werking van de WOM is.

Voor de eerste beeldvorming is het belangrijk dat de temperatuur van de wand van het meetvat overal hetzelfde is (hoewel die iets hoger is dan die van de 'heat sink' als gevolg van de warmteproductie van het kruit). Dit is ook van toepassing indien het meetvatje slechts voor een (klein) deel gevuld is, zoals in veel WOM-experimenten het geval is. Essentieel is dat de warmtegeleiding door de wand veel hoger is dan de afgifte daarvan aan de omgeving.

Voor Al is de warmtegeleidingcoëfficiënt bij 100°C ongeveer 206 W/m K , voor staal 47 W/m K en voor glas $0,7 \text{ W/m K}$. Een meevaatje gemaakt van Al garandeert dus beter de aanname van een homogene temperatuur in de wand van het meetvat dan een meetvatje van glas, zoals in de TAM gebruikt wordt. In de WOM wordt een roestvaststalen vaatje gebruikt.

Indien in dit geval het meetvatje met een tweemaal grotere hoeveelheid gevuld wordt, moet ook tweemaal zoveel warmte afgevoerd worden door het thermo-element en de wand en *zal het warmtesignaal tweemaal zo groot worden.*

Voor de tweede beeldvorming heeft de wand van het meetvat niet overal dezelfde temperatuur. Als gevolg van warmteafgifte naar de omgeving zal de wandtemperatuur van het meetvat verder van het kruit 'dalen' naar de temperatuur van de 'heat sink'. Een tweemaal grotere hoeveelheid kruit in het meetvatje zal een tweemaal groter wandoppervlak creëren waardoor de warmte afgevoerd kan worden. *Het warmtesignaal over het thermo-element blijft nu ongeveer constant.*

In het volgende rapport zullen ABAQUS-simulaties van het warmtetransport in de WOM worden beschreven. In die simulaties wordt duidelijker wat warmte-technisch wel en niet van belang is in experimenten met de WOM.

Uit die simulaties zal ook een aantal mogelijke verbeteringen volgen en zal verder worden ingegaan op de keuze van het thermo-element.

1.2 Energieproductie en temperatuur

In de WOM⁵ wordt het temperatuurverschil veroorzaakt door het kruit dat ontleedt. De energie die hierbij vrijkomt ($m_1 \cdot \Delta Q \cdot r$, waarin, m_1 de kruitmassa, ΔQ de energie per massa eenheid die vrijkomt en r de snelheid waarmee dit gebeurt) doet de temperatuur van het kruit toenemen. Deze toename moet beperkt blijven (laten we zeggen, $< 1^\circ\text{C}$), omdat anders de temperatuur in het laagje kruit te veel afwijkt van

⁵ Balemans, M.A.M., 'Het meetsysteem van de warmteontwikkelingsmeter', TNO-rapport M 9148/W 1981-098.

de temperatuur waarop de WOM staat ingesteld. Het laagje kruit op de bodem van het meetvatje in de WOM is daarom meestal ongeveer 5 mm hoog. Aangenomen wordt dat de temperatuur in het kruit overal hetzelfde is (Semenov)⁶:

$$m_1 * C_p * \frac{dT(t)}{dt} = m_1 * \Delta Q * r * \exp(-E / RT(t)) - Q_{afv}(T(t)) \quad (3)$$

$$Q_{afv}(T(t)) = U * O * (T(t) - T_a) \quad (4)$$

In vergelijking (3) is C_p de warmtecapaciteit van meetvat en kruit, E de activeringsenergie van de ontledingsreactie, R de gasconstante, U de snelheid waarmee de warmte per oppervlakte eenheid wordt afgegeven en O het wandoppervlak waarover de warmte, geproduceerd door het kruit, aan de omgeving wordt afgegeven. $T(t)$ is de tijdafhankelijke temperatuur in het kruit die volgens Semenov onafhankelijk is van de plaatscoördinaat. T_a is de omgevingstemperatuur. $Q_{afv}(T(t))$ geeft de afvoer van de warmte weer.

Het meetproces kent twee fases. Instabiele fases, bijvoorbeeld na het inzetten van het meetvatje waarin dit (en het kruit) op de gewenste meettemperatuur komen, maar ook indien variaties in de warmteproductie optreden. Deze fases worden, zoals blijkt uit vergelijking (3), bepaald door de warmtecapaciteit van meetvat en kruit. Hier speelt de grote massa van het meetvat van de WOM een belangrijke rol in de instelperiode (zie paragraaf 1.3.1), die meer dan 2 uur kan bedragen. Variaties die op kortere of vergelijkbare tijdschaal plaatsvinden worden sterk afgevlakt (verlaagd). Aangezien de veilige diameter voor punten van maximale warmteproductie worden bepaald, dient hiermee rekening te worden gehouden indien dit maximum binnen de insteltijd van de WOM wordt bereikt.

In de stationaire fase, waarin $dT(t)/dt$ nul is, is warmteproductie en afvoer $Q_{afv}(t)$ over het oppervlak O van de wand van het meetvat in evenwicht (zie vergelijking (3) en (4)). De temperatuur varieert niet (meer) en er bestaan slechts kleine temperatuurverschillen tussen het kruit en de WOM. De warmtecapaciteit van meetvat en kruit doen er niet meer toe. De warmte die geproduceerd wordt, wordt ook afgevoerd. In het ideale geval vindt dit alleen plaats via het thermo-element dat dit ook aangeeft in de geleverde elektrische spanning. De stationaire fase vormt de gebruikelijke meetperiode (en ook de ijkperiode).

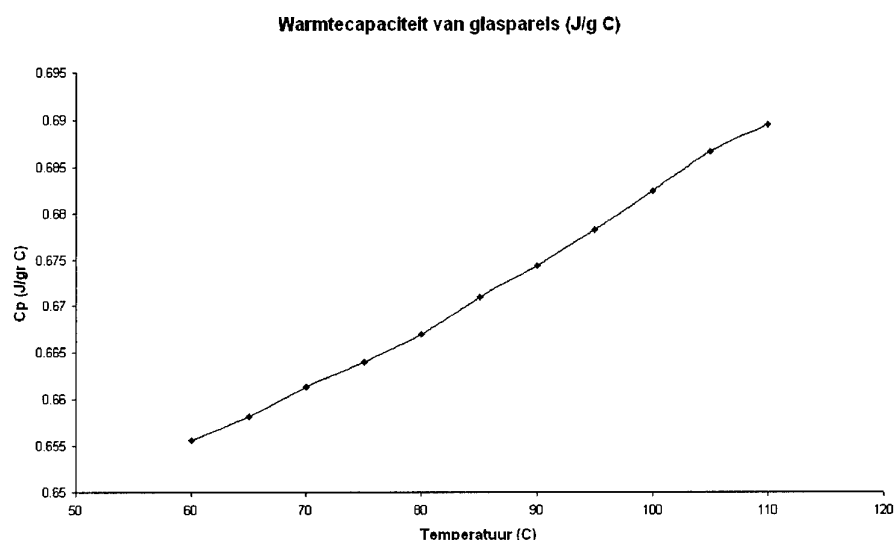
1.3 Ijkprocedure WOM

1.3.1 Procedure

Om de relatie tussen temperatuuroptename en warmteproductie in het meetvat te bepalen (de zogenaamde ijkwaarde) wordt een ijking uitgevoerd met behulp van

⁶ Bowes, P.C., 'Self-heating: evaluating and controlling the hazards', Elsevier Science Publishers, 1984.

10 gram glaspereels waarin een nauwkeurige, bekende weerstand van 280 - 300 Ω is ingebed. Dit is de eerste stap in de ijkprocedure. De basislijn wordt nu bepaald zonder stroomdoorvoer door de weerstand. Dit bepaalt het niveau van de spanning van het thermo-element zonder dat warmte geproduceerd wordt in het meetvatje. Vervolgens wordt door deze weerstand een eveneens nauwkeurige stroom gevoerd, van gebruikelijk 4 mA (4,8 mW). Een typische waarde voor de uitgangsspanning is dan ~2,5 mV, waarmee een ijkfactor⁷ berekend wordt van ongeveer 0,5 volt/watt.



Figuur 2: Warmtecapaciteit van glaspereels die gebruikt worden bij het ijken van de warmteontwikkelingsmeter (WOM).

Bij een ijking is onder andere de insteltijd van belang. De **insteltijd** is de tijd die verloopt vanaf het *inzetten* van het meetvat in de WOM tot aan de stabilisatie van het warmtesignaal. Die insteltijd wordt onder andere bepaald door de totale warmtecapaciteit van het meetvat met kruit (bij grote warmtegeleiding ten opzichte van de warmteafgifte, hetgeen onder geldende condities in het meetvat het geval zou zijn). Daarnaast zal de temperatuur van de WOM bij openen enigszins dalen. Het kost enige tijd het apparaat weer op temperatuur te laten komen. Ook dit wordt tot de insteltijd gerekend.

Daarnaast is de **respons**tijd van het systeem van belang. Dit is de tijd die verloopt tot het bereiken van de nieuwe warmteproductiewaarde als de warmteproductie in het meetvat snel wordt verhoogd.

⁷ De ijkfactor wordt berekend uit:

$$K = I^2 * R / (V(I = 4mA) - V(I = 0mA))$$
 waarin: $V(I = x \text{ mA})$ de ijkspanning bij een stroomdoorvoer I van $x \text{ mA}$ door ijkweerstand R .

Op basis van ervaring geldt dat de insteltijd voor de WOM minimaal 4 uur (maar waarschijnlijk in de orde van 10 uur ligt; experimenten zijn gaande dit na te gaan) en voor de TAM ongeveer 2 uur bedraagt. Indien het meetvat reeds in de WOM op temperatuur is en de stroom door de ijkweerstand wordt ingeschakeld, bedraagt de responstijd voor de WOM ongeveer 2 uur en die voor de TAM 0,5 uur. Variaties binnen 2 uur voor de WOM en binnen 0,5 uur voor de TAM in de warmteproductie worden dus beïnvloed door de responstijd van deze systemen.

De warmtecapaciteit van de glasparsels is bepaald met behulp van de DSC, zie figuur 2.

Bij 85 °C is de warmtecapaciteit gelijk aan 0,671 J/g °C. Voor de ijking van de WOM wordt gebruik gemaakt van 10 gram glasparsels, zodat $C_p = 6,71 \text{ J/}^\circ\text{C}$. De door de ijkweerstand geproduceerde energie wordt gebruikt om die 10 gram glasparsels in temperatuur te verhogen en vervolgens, als de temperatuur constant is, simuleert deze weerstand een warmteproductie van 4,8 mW. De spanning die dit over het thermo-element genereert resulteert in de ijkwaarde (volt/watt) die dus pas na de responstijd (~ 2 uur) goed bepaald kan worden.

Kruit heeft een warmtecapaciteit die ongeveer tweemaal zo groot is⁸ als die van glasparsels: 1,3 J/g °C tegen 0,671 J/g °C. In de standaard WOM-experimenten die uitgevoerd worden bij de bewaking van kruiden, wordt gemeten met 5 gram kruit in het kruitvat, hetgeen een warmtecapaciteit van 6,5 J/°C heeft. De warmtecapaciteit van 10 gram glasparsels heeft nagenoeg dezelfde waarde zodat de instelperiode bij ijking en experiment niet beïnvloed wordt door variaties in de warmtecapaciteit van de inhoud van het meetvat.

Overigens is de warmtecapaciteit van het 70 gram zware rvs meetvat zoveel groter dan die van het kruit, dat kleine variaties in de massa van het kruit nauwelijks invloed hebben op de insteltijd van de WOM. Dit heeft voor de TAM, waar het glazen vaatje een veel kleinere warmtecapaciteit heeft en waar 3 gram kruit ingaat, wel invloed. Hoe groot dit verschil is, is niet bekend. In de TAM wordt eveneens geijkt met lege vaatjes, zodat de insteltijd bij ijking en experiment, en van experiment tot experiment verschillend is.

De conclusie is dat bij de ijkprocedure voor de WOM de warmtecapaciteit van het meetvat met glasparsels gelijk is aan die van meetvat met kruit. Hierdoor wordt de responstijd niet beïnvloed door een verschil in warmtecapaciteit van de vulling. Dit geldt wel voor de TAM.

Warmteproductievariaties die op de tijdschaal van de responstijd of insteltijd van het apparaat plaatsvinden worden daardoor beïnvloed.

⁸ Geel, J.L.C. van, 'Self-Ignition Hazard of Nitrate Ester Propellants', proefschrift, 1969.

2 Werkpakket 1

2.1 Invloed van relatieve vochtigheid van de lucht op de kruitstabiliteit

2.1.1 Ontwikkeling systeem

De relatieve luchtvochtigheid (rv) tijdens de meting van de warmteontwikkeling in de WOM wordt ingesteld door een klein waterreservoirtje in het meetvaatje aan te brengen. Dit reservoirtje, een glazen vaatje in vorm van een donut, bevat ongeveer 5 gram water, hetgeen ruim voldoende is voor een relatieve vochtigheid van 100% bij temperaturen boven de 65 °C. De hoeveelheid vocht die uit dit waterreservoirtje verdampt in het meetvaatje van 70 cc gedurende een experiment bedraagt niet meer dan ongeveer 50 milligram.

Soms is het vocht direct op de kruitkorrel aangebracht. De hoeveelheid bedroeg 0,25 gram, hetgeen eveneens voldoende is voor het instellen van een rv van 100%.

Het glazen vaatje stond tijdens de meting op de bodem van het meetvaatje. Het nadeel van deze positie is dat water dat uit dit vaatje verdampt warmte aan de directe omgeving in de buurt van het thermo-element onttrekt. Omdat de verdampingswarmte van water hoog is, beïnvloedt dit het gemeten signaal van de warmteproductie van het kruit in het meetvaatje.

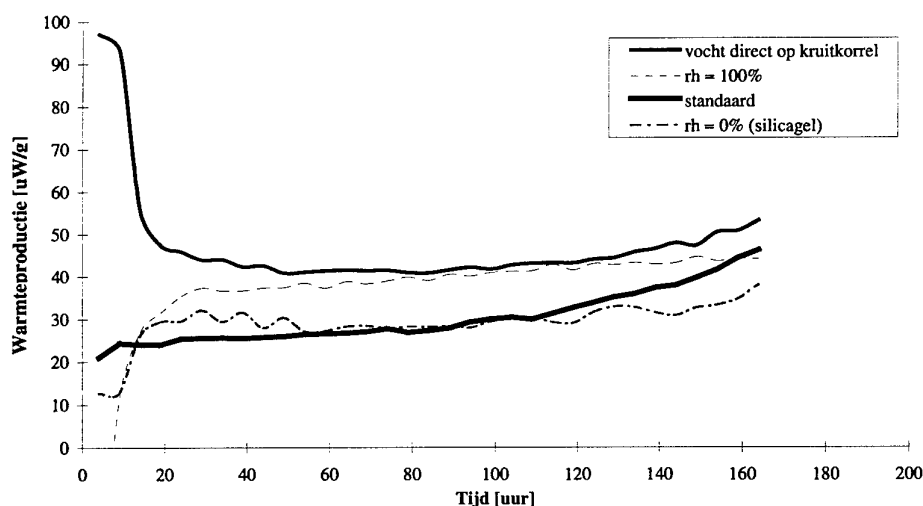
Om deze invloed te verminderen wordt het waterreservoirtje op een driepoot van teflon geplaatst. Deze kunststof heeft een lage warmtegeleidingscoëfficiënt zodat warmtetransport voornamelijk alleen nog via de lucht kan plaatsvinden. Hierdoor wordt naar verwachting de invloed van verdamping op het thermo-element verminderd.

Om na te gaan of dit teflon geen chemische reactie vertoont met kruit is volgens STANAG 4147 met behulp van de Vacuüm StabiliteitsTest (VST) nagegaan of teflon compatibel is met SB- en DB-kruit (SB-kruit KBPH 6927 en DB-kruit KBPH 6981). Daartoe werd van 2,5 gram kruit en van 2,5 gram teflon gescheiden en gemengd de gasproductie bepaald gedurende 40 uur. Voor SB-propellants dient dat te gebeuren bij 100 °C en voor DB-propellants bij 90 °C. De extra gasproductie ten opzichte van de gescheiden componenten is een maat voor de compatibiliteit. De extra gasproductie van het SB-propellant met teflon bedroeg slechts 0,62 ml en voor het DB-propellant 0,51 ml, terwijl 5 ml is toegestaan. Volgens de normen van de STANAG zijn teflon en SB-unit en teflon en DB-kruit compatibel, hoewel een kleine chemische reactiviteit is waargenomen. Of dit tot een merkbare bijdrage aan de warmteproductie in de WOM aanleiding geeft is niet nagegaan.

Op grond van deze resultaten is besloten de driepoot van teflon te laten maken, maar deze is nog niet gereed. De onderstaande experimenten zijn daarom uitgevoerd met het glazen waterreservoirje op de bodem van het meetvat. Met het SB-, DB- en DEGDN-kruit is bij 85 °C, en bij 75 °C, de invloed van de relatieve vochtigheid ($rv \leq 100\%$) en van de aanwezigheid van water direct aangebracht op het kruit, op de warmteproductie onderzocht. De resultaten zijn vergeleken met relatief 'droog' kruit. De warmteontwikkeling van droog kruit is verkregen door middel van silicagel in het WOM-meetvatje. Deze experimenten zijn onder lucht en steeds met 5 gram kruit uitgevoerd.

Daarnaast zijn experimenten uitgevoerd onder omstandigheden die standaard zijn bij de surveillance van kruiden, dat wil zeggen het kruit wordt zonder voorbehandeling in het meetvatje van de WOM gebracht. Dat meetvatje wordt onder de geldende atmosferische omstandigheden gesloten ($rv \approx 70\%$ bij ~ 20 °C) en vocht wordt daarbij automatisch ingesloten. Ook de kruitkorrel bevat $\sim 1\%$ vocht (~ 50 milligram).

Hetgeen in eerder onderzoek⁹ reeds is waargenomen, wordt ook door deze experimenten bevestigd: de warmteproductie van droog kruit is lager dan van 'vochtig' kruit. Voor het SB-kruit KBPH6927 is dit te zien in figuur 3.



Figuur 3: Warmteproductie van SB-kruit KB/PH 6927 bij 85 °C in droge en vochtige omgevingen.

Bekijken we de warmteproductiecurven van het SB-kruit KBPH 6927 wat nader, dan blijkt dat vochtigheidsomstandigheden die relatief dicht bij elkaar liggen, zoals het standaard experiment en het experiment met kruit dat gedroogd wordt door de

⁹ Eerligh, R., Klerk, W.P.C. de, Meer, N. van der, 'Influence of relative humidity on aging of propellants', paper presented at 'The Symposium on Problems Connected with the Chemical Stability of Propellants and Explosives', Båstad, Sweden, 1998.

aanwezigheid van silicage, in eerste instantie een vergelijkbare warmteproductie te zien geven, maar op de langere duur neemt de warmteproductie van het vochtiger kruit meer toe dan die van het drogere kruit. Hetzelfde geldt voor de warmteproductie van het kruit bij een relatieve vochtigheid van 100% en die waarbij het vocht (0,25 gram) direct op het kruit is aangebracht. In de laatste situatie is de warmteproductie ook tijdelijk gelijk aan die bij een RH van 100%, maar op latere tijden neemt de warmteproductie waarbij het vocht direct op het kruit is aangebracht meer toe.

De toename in de warmteproductie bedraagt bij 85 °C bij een rv van 100% ongeveer een factor 1,5 ten opzichte van de standaarduitvoering van een experiment dat bij surveillance wordt uitgevoerd. In een standaardexperiment zal de rv ongeveer 50% bedragen als gevolg van insluiting van vocht bij het afsluiten van het meetvatje en het vocht dat het kruit bevatte.

Omdat de veilige diameter omgekeerd evenredig is met de wortel uit de warmteproductie zal de veilige diameter afnemen met een factor 0.8. Indien we de piekwaarde in het begin van de warmteproductiecurve nemen waarbij water direct op de kruitkorrel is aangebracht is die afname zelfs een factor twee.

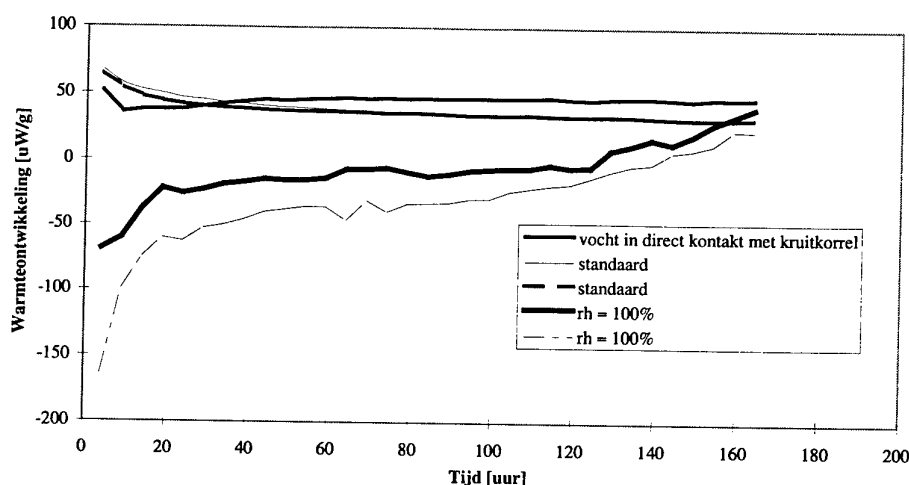
In eerder onderzoek⁹ is de meetperiode twee weken geweest in plaats van de hier aangehouden periode van een week. In die langer aangehouden experimenten suggereren de warmteproductiecurven dat er een versnelling in de ontleding optreedt indien de rv toeneemt. Deze versnelling is vooral goed waar te nemen als de warmteproductie gedurende het experiment niet constant is. De versnelling van de warmteproductie komt dan tot uiting in het eerder optreden, maar ook in een verscherping van de structuur in de warmteproductiecurve.

In figuur 4 is de warmteproductie van het DB-kruit bij 85 °C onder verschillende omstandigheden, vergelijkbaar met die voor bovenstaand SB-kruit, te zien. Een tweetal warmteproductiecurven is opgenomen onder standaardomstandigheden. Deze curven liggen nagenoeg over elkaar.

Wat echter opvalt in de curven die zijn bepaald bij een rv van 100%, is dat de warmteproductie lange tijd 'negatief' is en in één geval ook blijft. Mogelijk is dit een gevolg van verdamping van water uit het voorraadvatje bij het instellen van het evenwicht naar een rv van 100%. Aangezien het donutvormige bakje direct rust op de bodem van het meetvatje zal de verdampingswarmte van water, die nogal hoog is, warmte onttrekken aan de omgeving zodat hiervan gedurende zekere tijd een 'negatieve' invloed op het warmteproductiesignaal verwacht mag worden. De absorptie van water door het kruit moet heel langzaam gaan, aangezien absorptiewarmte oplevert en de verdampingswarmte compenseert.

Waarom deze invloed van waterverdamping niet optreedt in figuur 3 is niet duidelijk. De warmteproductie is ongeveer even groot als die voor het DB-kruit, dus de verdampingswarmte van water zou het warmtesignaal van het kruit in gelijke mate kunnen beïnvloeden. Ook is in beide gevallen 5 gram kruit gebruikt zodat, indien de mate van waterabsorptie door het SB- en DB-kruit ongeveer even groot is, het instellen van het vochtevenwicht vergelijkbare hoeveelheden water vereist.

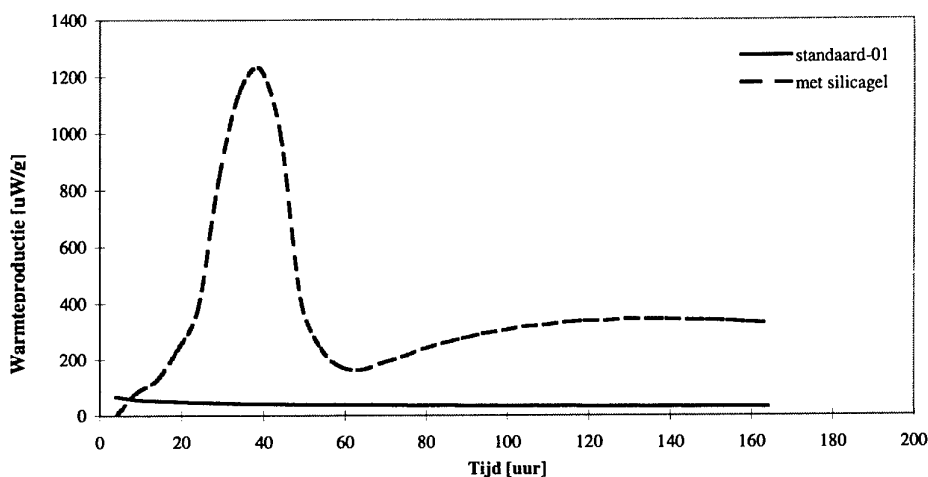
De kruittkorrels bij hogere rv vertoonden na afloop van het experiment kristallen van kaliumperchloraat (KClO_4) aan het oppervlak. Dit zout is in redelijke hoeveelheid in de kruittkorrel aanwezig (7,4% van de massa) en wordt blijkbaar onder invloed van het vocht naar het oppervlak getransporteerd. Opslag van kruiden die kaliumperchloraat bevatten (hoofdzakelijk raketkruiden; volgens de kruidatbank zijn er nog enkele tientallen munitieartikelen die kruid bevatten met dit bestanddeel) dient, indien deze kristalvorming ongewenst is, bij lagere rv plaats te vinden.



Figuur 4: Warmteproductie van DB-kruitt KB/PH 6981 bij 85 °C als functie van de vochtigheid van het testmilieu.

Het experiment bij een rv van ~0% (met silicagel), vertoont in het begin van de warmteproductiecurve een opvallend grote piek van ongeveer 1200 uW/g (zie figuur 5). Ter indicatie van deze forse warmteontwikkeling is eveneens de warmteproductiecurve onder standaardomstandigheden weergegeven. Hoewel de warmteproductie na de piekperiode sterk daalt, blijft deze ook daarna hoger dan onder vochtiger omstandigheden. Dit is geheel in tegenstelling tot de waarnemingen die tot nu toe voor SB-kruiden zijn gedaan, waarbij de warmteproductie onder droge omstandigheden steeds lager was dan onder vochtiger omstandigheden. Omdat deze grote piek in de warmteproductie alleen bij aanwezigheid van silicagel optreedt, is de massa van het kruid en het silicagel voor en na het experiment bepaald. Het kruid bleek fors in massa te zijn afgenomen met 0,2151 gram (4,3%, startwaarde 5,0264 gram) terwijl de massa van het silicagel met 0,1668 gram was toegenomen (4,8% startwaarde 3,5055 gram). Het verschil tussen beide massaveranderingen blijkt gelijk aan de massaverandering van de inhoud van het totale meetvatje, 0,0498 gram, na openen van het meetvat. Dit is een gevolg van de ontsnapping van gasvormige ontledingsproducten van het kruid die zijn gevormd tijdens het WOM-experiment bij 85 °C gedurende een week. In de regel ligt deze massaverandering in de orde van 0,5% (spreiding tussen ~nihil en ~1%) en ligt dus

voor deze meting aan de hoge kant van het spreidingsinterval, maar is verder een normale waarde.



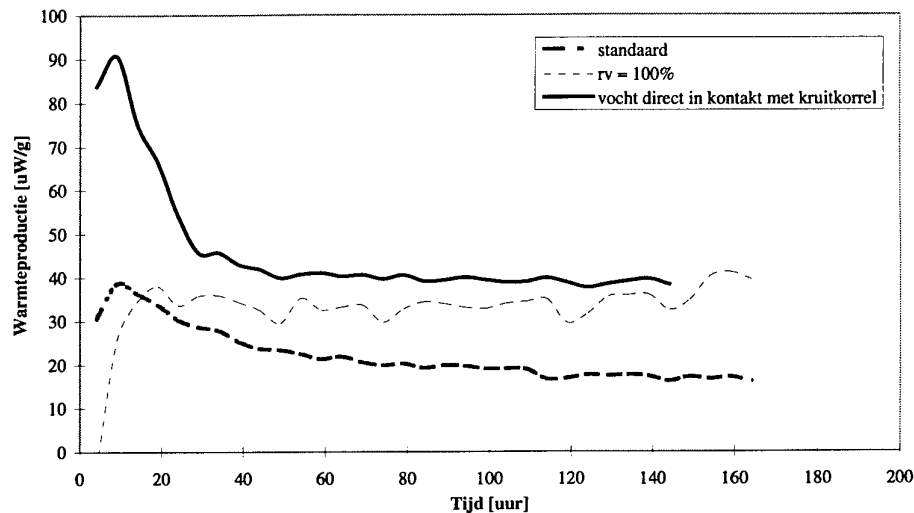
Figuur 5: Warmteproductie van DB-kruit KB/PH 6981 bij 85 °C onder $r_v \sim 0\%$ alsmede onder standaardomstandigheden.

Als eerste oorzaak is gedacht aan de condensatie van het vocht dat zich in het meetvatje bevindt. De condensatiewarmte van water is groot (gelijk aan de verdampingswarmte) en zou een dergelijke piek in de warmteproductie kunnen verklaren indien er tijdelijk meer water condenseert dan verdampt. Het is dan echter niet duidelijk waarom dit effect niet wordt waargenomen voor SB-kruit (zie figuur 3). Ook de massatoename van het silicagel kan niet direct uit het watergehalte van het kruit worden verklaard, die volgens het PDS¹⁰ 0,4% van de massa zou bedragen (ongeveer 0,02 gram).

Een andere oorzaak van de grote massatoename van het silicagel zou transport van een andere kruitcomponent kunnen zijn en waarschijnlijk is dit nitroglycerine of weekmaker in het kruit. Deze stoffen worden ook wel eens aan de wand van het meetvatje aangetroffen. Een verklaring voor de waargenomen piek in de warmteproductie is nog niet gevonden.

Tenslotte de corresponderende warmteontwikkelingscurven van het DEGDN-kruit. Figuur 6 bevestigt dat de warmteproductie toeneemt als de relatieve vochtigheid toeneemt, waarbij deze het hoogst is als het vocht direct op de kruitkorrel wordt aangebracht.

¹⁰ PDS = 'Propellant Description Sheet'.



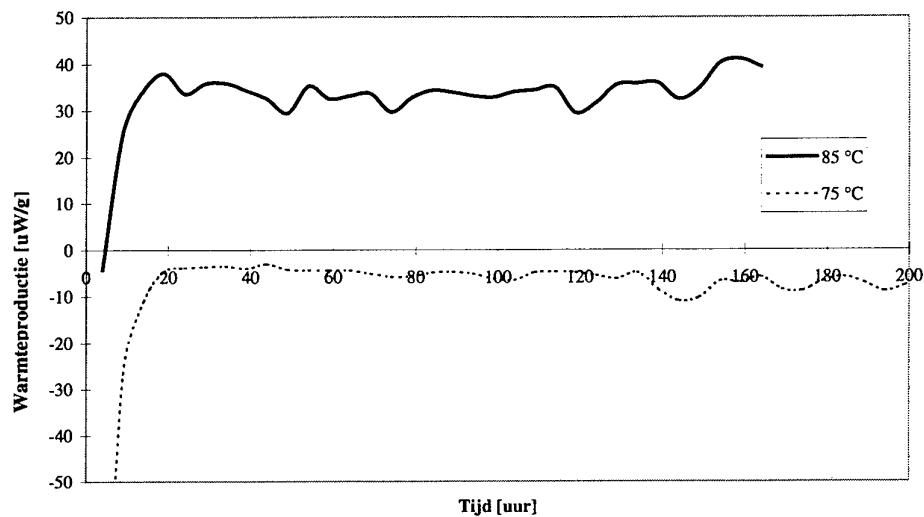
Figuur 6: Warmteproductie DEGDN-kruittorrel KB/PH 7073 bij 85 °C als functie van de vochtigheid van het testmilieu.

Figuur 7 laat de warmteproductie bij 75 °C en 85 °C zien. Die bij 75 °C is steeds negatief, waarschijnlijk als gevolg van de verdamping van water uit het donutvormige vaatje. Een derde curve bij 65 °C zou het mogelijk hebben moeten maken de activeringsenergie onder 100% rv te bepalen. Doordat de curve bij 75 °C een negatieve warmteproductie laat zien is daarvan afgezien. De experimenten zullen worden herhaald zodra het nieuwe systeem voor het waterreservoir gereed is, waardoor de negatieve warmteproductie als gevolg van waterverdamping de warmteproductie van het kruit minder beïnvloedt.

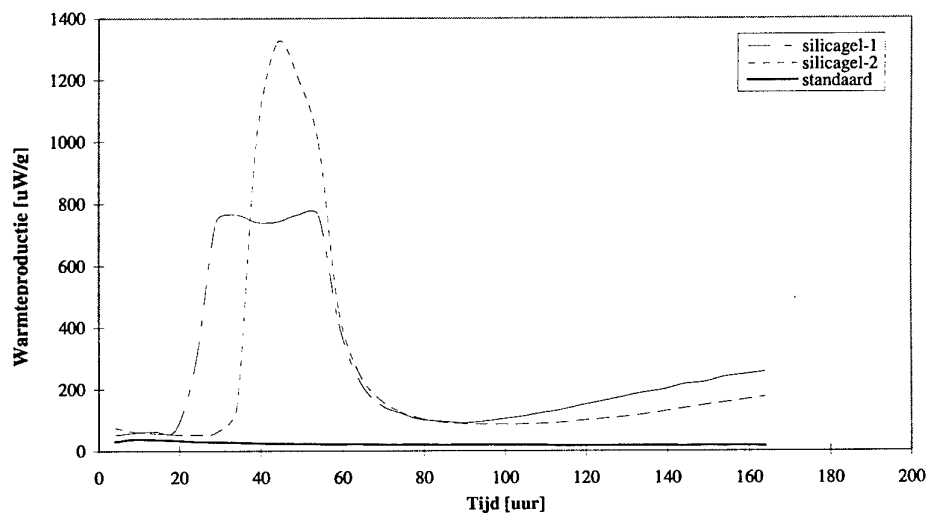
Figuur 8 geeft de warmteproductie weer bij een rv ~ 0% door gebruik van silicagel in het meetvatje. Hetzelfde beeld als in figuur 5 is ook hier te zien, namelijk dat de warmteproductie gedurende een bepaalde periode zeer hoog is om daarna weer drastisch te dalen, maar niet onder het niveau van de warmteproductie komt die onder vochtiger omstandigheden wordt gemeten. Ter vergelijking is ook hier de warmteproductie onder standaardomstandigheden weergegeven.

Wat eveneens opvalt is dat de vorm van de gemeten curven in de twee duplo experimenten bij rv ~ 0% nogal van elkaar verschilt.

Ook hier is de relatief forse massatoename van het silicagel na het experiment waargenomen (+0,2490 gram) en de massaafname van het kruit (-0,2316 gram).



Figuur 7: Warmteproductie van DEGDN-kruid KBPH 7073 bij 85 °C en 75 °C en $rv = 100\%$.

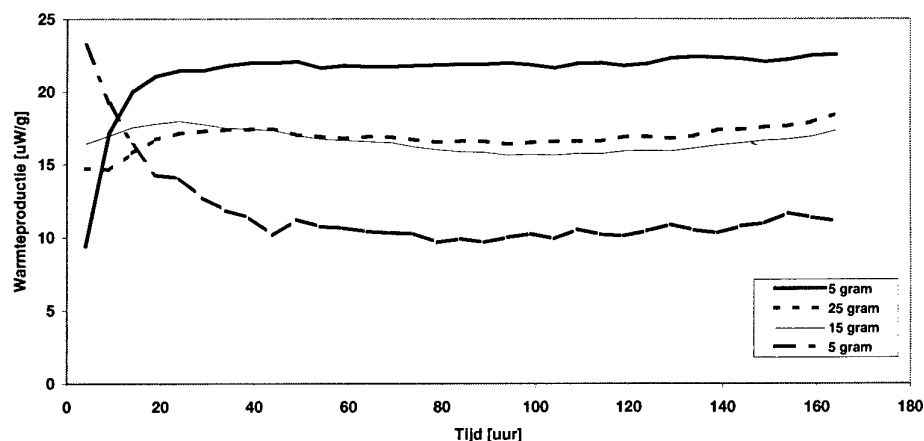


Figuur 8: Warmteproductie van DEGDN-kruid KBPH 7073 bij $rv = 0\%$.

In het algemeen kan geconcludeerd worden dat de aanwezigheid van vocht voor zowel SB-, DB-, als DEGDN-kruid de warmteproductie verhoogt. Onder droge omstandigheden wordt onder silicagel voor zowel DB-kruid als DEGDN-kruid een blijvend veel hogere warmteproductie gemeten dan bij afwezigheid van silicagel. Het gebruik van silicagel, om een droge atmosfeer te creëren bij warmteproductiemeting in de WOM of de TAM, wordt voor deze twee typen kruiden dan ook afgeraden.

3 Werkpakket 2

Volgens de eerste beeldvorming in paragraaf 1.1 zal het warmtesignaal (ongeveer) evenredig met de kruitmassa moeten toenemen. Volgens de tweede beeldvorming blijft het warmtesignaal constant. Om dat na te gaan is een experiment uitgevoerd waarbij de kruitmassa in het meetvat varieerde. In figuur 9 is de warmteproductie weergegeven voor een vaatje dat gevuld is met 5 gram (in duplo), 15 gram en 25 gram kruit. Omdat de aanwezigheid van zuurstof van invloed is op de gemeten warmteproductie, is de lucht boven het kruit driemaal gespoeld met zuivere stikstof, zodat geen zuurstof meer in het vaatje aanwezig was.



Figuur 9: Warmteproductie van SB-kruit KB/PH 6927 bij 85 °C als een functie van de vulgraad van het meetvaatje.

De warmteproductie is uitgezet per massa-eenheid. Volgens de eerste beeldvorming zou het warmtesignaal lineair met de vulgraad moeten toenemen, hetgeen niet geval is, aangezien die voor 15 en 25 gram nagenoeg samenvallen. Volgens de tweede beeldvorming zou het warmtesignaal onafhankelijk van de vulgraad dienen te zijn en zouden de vier curven moeten samenvallen. Dit wordt ondersteund door de experimenten met 15 en 25 gram kruit in het meetvaatje. Echter, dit kan toeval zijn aangezien juist de warmteproducties van het duplo-experiment, die beide met 5 gram zijn uitgevoerd, het grootste verschil laten zien van een factor 2. Het laatste is een reproduceerbaarheidsprobleem waarvan de oorzaak niet bekend is. Het is bekend dat de meetfout in de gemeten warmteproductie in de WOM ongeveer 30% is, hetgeen een mogelijke verklaring zou kunnen vormen voor het waargenomen verschil in de gemeten warmteproducties van het duplo-experiment¹¹.

¹¹ Barendregt, R.B., 'Thermal Investigations of Unstable Substances, Including a Comparison of Different Thermal Analytical Results', Thesis, 1981.

De conclusie is dat het nog niet duidelijk is welke van de twee beeldvormingen van toepassing is op de experimenten in de WOM. In figuur 7 gaat het slechts om één serie experimenten, waaruit voorlopig geen definitieve conclusies zijn te trekken. Aan de reproduceerbaarheid van het warmteproductiesignaal voor verschillende vulgraden van het meetvatje dient verder aandacht te worden besteed. Dit is noodzakelijk omdat de beperkte reproduceerbaarheid van een experiment niet leidt tot de conclusie welke van de twee beeldvormingen van toepassing is.

3.1 Verbetering warmteproductiesignaal

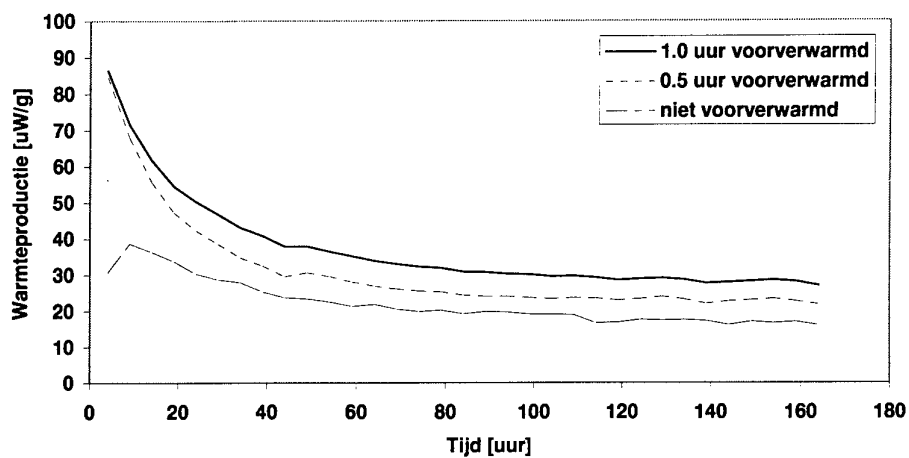
Zoals bij een aantal warmteproductiecurven is te zien en in het verleden ook is geconstateerd, gaat er na het inzetten van het meetvatje in de WOM een zekere tijd voorbij voordat er een thermisch stabiele situatie is opgetreden. Omdat de beginperiode soms belangrijke informatie kan bevatten, is nagegaan is hoe deze insteltijd bekort zou kunnen worden.

Het ligt voor de hand het meetvatje, met daarin het kruitmonster, voor te verwarmen zodat het temperatuurverschil tussen meetvat en WOM beperkt wordt. Om te voorkomen dat er al een behoorlijke ontleding heeft plaatsgevonden als gevolg van het opwarmen voordat het kruit in de WOM wordt gezet is het meetvatje gedurende maximaal één uur bij 80 °C in een aparte oven geplaatst. Daarna wordt het meetvatje in de WOM gezet die een temperatuur heeft van 85 °C. Omdat de ontledingssnelheid door het temperatuurverschil van 5 °C ongeveer een factor 1,7 lager is dan bij 85 °C, missen we de ontleding gedurende ongeveer 35 minuten. De winst in een verkorte insteltijd dient dan veel groter te zijn dan die 35 minuten. In figuur 10 zijn de resultaten weergegeven. Als gevolg van 'post data processing' bedraagt de tijd tussen twee samples 4 uur, maar in de ruwe data is de sampletijd 15 minuten. Uit die datafile blijkt dat de tijd die benodigd is om het nulniveau te passeren ongeveer één uur bekort wordt. Corrigeren we deze winst met het genoemd verlies van 35 minuten dat is de resterende winst minimaal. Daarnaast blijkt de warmteontwikkeling van voorverwarmd kruit wat hoger te zijn dan van niet-voorverwarmd kruit.

Dit wordt voor opslagtijden van *jaren* bij verhoogde temperatuur, ook in de literatuur gerapporteerd¹² en blijkt daar een gevolg te zijn van een *lagere* activeringsenergie voor de kruitontleding. Dat dit ook hier het geval zou zijn (bij slechts 1 uur opslag bij verhoogde temperatuur) valt te betwijfelen aangezien in andere experimenten de activeringsenergie bij beperkte opslagduur (maar veel meer dan 1 uur) nauwelijks van waarde veranderd. De eerder geconstateerde beperkte reproduceerbaarheid van het warmteproductiesignaal kan ook hier de oorzaak zijn van de waargenomen verschillen in de warmteproductie.

¹² Volk, F., 'Symposium on Chemical problems connected with the stability of propellants and explosives', vol 8, 1988, Strömstad, Sweden.

Geconcludeerd kan worden dat vanwege de beperkte tijdswinst het voorverwarmen van het meetvatje achterwege gelaten kan worden. De insteltijd is een apparaatgegeven en kan alleen bekort worden door de massa van het meetvat te verlagen.



Figuur 10: Warmteproductie van DEGDN-kruit KBPH 7073 na voorverwarmen van meetvatje bij 80 °C voor verschillende tijdsduren.

4 Werkpakket 3

4.1 Deelname AC310/SG I 'Life Assessment Expert Working Party'

Een groot deel van de inspanning ten behoeve van deze opdracht wordt besteed aan deelname aan deze NATO 'Expert Working Party' (EWP). De groep is opgericht in 1991 op verzoek van SG I en komt tweemaal per jaar bijeen. Deelnemende landen zijn de Verenigde Staten, Canada, Frankrijk, Duitsland, Engeland, Denemarken, Noorwegen, Italië en Nederland. Binnenkort zal ook Zwitserland gaan deelnemen. Sinds de oprichting is de EWP zeer actief en heeft de volgende STANAG's geproduceerd of actueel gemaakt.

STANAG 4117: 'Explosives stability test procedures and requirements for propellants stabilized with DPA, EC of mixtures of both'.
Deze is gereed, maar zal actueel worden gemaakt.

STANAG 4147: 'Chemical Compatibility of Ammunition Components with Explosives'.
Deze is gereed.

STANAG 4479: 'Explosives, Vacuum Stability Test'.
Deze is gereed. Nederland was van deze STANAG 'custodian'.

STANAG 4515: 'Explosives: Thermal Characterisation'.
Deze is gereed.

STANAG 4527: 'Explosives, Chemical Stability, Nitrocellulose based Propellants, Procedure for Assessment of Chemical Life and Temperature Dependence of Stabiliser Consumption Rates' (oud nummer van deze STANAG was 4480).
Uiteindelijke EWG-versie is gereed.

STANAG 4541: 'Explosives, Stability Test Procedures and Requirements Nitrocellulose Based Propellants containing Nitroglycerin and stabilised with Diphenylamine'.
Uiteindelijke EWG-versie gereed.

STANAG 4542: Explosives, Stability Test Procedures and Requirements Nitrocellulose Based Propellants containing Nitroglycerine and Stabilised with 2 Nitro-diphenylamine'.
Uiteindelijke EWG-versie gereed.

STANAG xxxx: 'Heat Flux Calorimeter'.
(Heeft nog geen nummer; 2-e EWG-draft).

STANAG yyyy: 'Composite Propellant and Inert Binder'.
(Heeft nog geen nummer, 1-e EWG draft).

In het afgelopen jaar is gewerkt aan het afronden van STANAG's 4515, 4541 en 4542. Daarnaast is door Duitsland begonnen aan het opzetten van een STANAG waarin de warmteontwikkelingsmethode wordt toegepast voor de surveillance van kruiden. Nederland draagt daaraan zeer veel bij, gezien de grote ervaring met dit systeem, die bij andere landen dan Nederland, Duitsland en België (de laatste als toehoorder) nog ontbreekt.

Het grote voordeel van de warmteontwikkelingsmethode is dat niet gekeken hoeft te worden naar het stabilisatorgehalten, welke zeker voor de hogere derivaten niet altijd eenvoudig interpreteerbaar zijn.

In de 'Heat Flux Calorimeter' (HFC) STANAG worden de resultaten van de 'Round Robin'-test¹³ gebruikt, welke in 1997 en 1998 door uitwisseling van meetgegevens tussen zeven laboratoria (en één daarvan was TNO-PML) uit zes verschillende Europese landen een meetmethode hebben opgeleverd die nu in bovengenoemde HFC STANAG wordt verwerkt. Gezien de ervaring die Nederland heeft met deze methode kan een grote bijdrage aan de tot standkoming van de STANAG worden gegeven. Tenslotte hebben Canada en Frankrijk het initiatief genomen een STANAG op te zetten over composietraketkruiden met een inerte binder. Nederland levert daar ook een bijdrage aan in de vorm van methoden die op dit moment hier in gebruik zijn, zoals het bepalen van de sol-gelverhouding.

4.1.1 Levensduurbepaling met behulp van HFC STANAG

In STANAG's 4541 en 4542 wordt de veilige opslagduur voor maximaal tien jaar bepaald door de afname van de primaire stabilisator na een versnelde verouderingstest te meten. De toe te passen criteria bij beoordeling of het kruit veilig kan worden opgeslagen voor 5 of 10 jaar zijn duidelijk, maar niet altijd realistisch. Dit komt doordat de primaire stabilisator reageert tot derivaten die chemisch nogal complex zijn. Ook het reactieschema van de stabilisatoren is vaak (te) complex. Het gevolg is dat de criteria slechts gebaseerd zijn op de primaire stabilisator en ten hoogste het eerste reactieproduct daarvan met NOx. Alle andere derivaten worden verwaarloosd hoewel zij het kruit nog uitstekend stabiel houden. Hierdoor worden de kruiden te snel en ten onrechte als chemisch onvoldoende stabiel gekenmerkt. De warmteontwikkelingsmethode beschouwt de stabilisator helemaal niet en kijkt alleen naar de warmteontwikkeling, een methode die in Nederland sinds de jaren '70 wordt aangehouden. Daarbij wordt de warmteontwikkeling van het kruit gedurende een week gevolgd. Indien de warmteontwikkeling binnen acceptabele

¹³ Meer, B.J. van der en Klerk, W.P.C. de, 'International Round Robin test to determine the Stability of DB Ball powders by heat flow calorimetry', TNO-rapport PML 1999-A26.

grenzen blijft, is het kruit stabiel en veilig voor opslag gedurende een aantal jaren (in Nederland wordt (nog) de schaal 1; 2; 4 en 8 jaar gebruikt).

De warmteontwikkelingsmethode is een directere methode dan de methode van het bepalen van het stabilisatorgehalte. Het gaat er bij opslag om dat de temperatuur niet gaat toenemen en dat kan alleen goed bepaald worden met behulp van warmteontwikkelingstest. Internationaal was men het daar wel over eens, maar men had nauwelijks ervaring met de methode en een database ontbrak daarom.

Punt van zorg bij diverse landen was of je wel goed kon constateren wanneer het kruit niet meer thermisch stabiel is. Omdat de chemische reacties sterk temperatuurafhankelijk zijn, vroeg men zich af of de snelle temperatuurtoename die bij hogere temperatuur eenvoudig kan worden geconstateerd ook bij lagere temperatuur, waar de chemische reacties veel langzamer verlopen, goed waargenomen kon worden.

Om dat aan te tonen is het kruit KB/PH6981 bij 85 °C weggezet. Dit kruit is in 1990 geproduceerd, maar uit recent onderzoek en uit het hiernavolgende onderzoek is nu bekend geworden dat het einde van zijn stabiele levensduur over ongeveer 25 jaar verwacht kan worden.¹⁴ Dit is te zien in figuur 11, waar de warmteproductie snel toeneemt na ongeveer 475 uur bij 85 °C. Bij deze temperatuur komt 160 uur overeen met opslag gedurende 8 jaar bij omgevingstemperatuur. Het experiment is in duplo uitgevoerd en de tijd tot weglomp van de warmteproductie is goed reproduceerbaar en duidelijk te onderscheiden van de voorgaande stabiele periode.

Nu de tijd tot weglomp bekend is, kan het experiment bij lagere temperatuur verkort worden door het kruit eerst een periode 475 uur bij 85 °C te laten staan en vlak voor het toenemen van de warmteproductie naar lagere temperatuur te brengen. Bij die lagere temperatuur kan dan de warmteontwikkeling en het mogelijk goed onderscheidbare snelle oplopen van de warmteproductie bepaald worden.

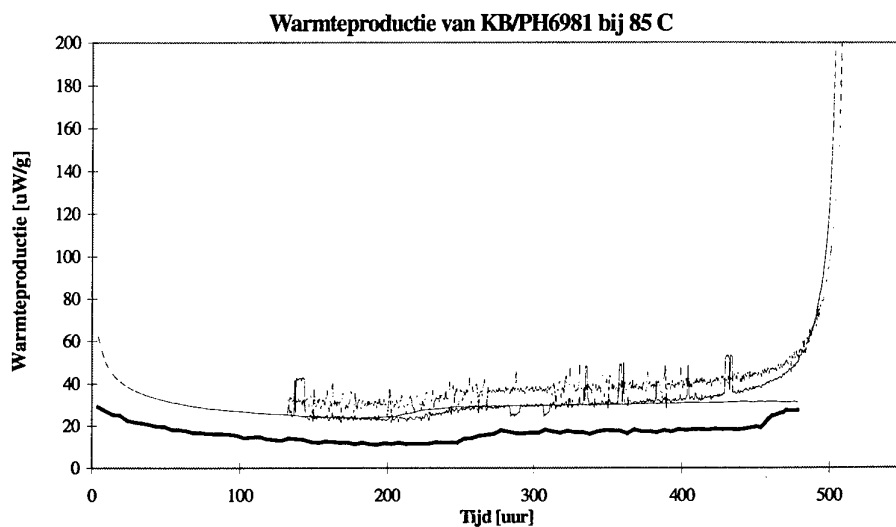
In figuur 11 is deze warmteontwikkeling te zien gedurende ongeveer 275 uur bij 75 °C. Het oplopen van de warmteproductie is duidelijk te onderscheiden van de stabiele periode daarvoor.

Vervolgens is hetzelfde experiment uitgevoerd bij 65 °C met het kruit dat daarvoor gedurende 475 uur op 85 °C is gehouden. Echter gedurende meer dan 5000 uur (meer dan 30 weken) is bij deze temperatuur geen sterk verhoogde warmteproductie waargenomen.

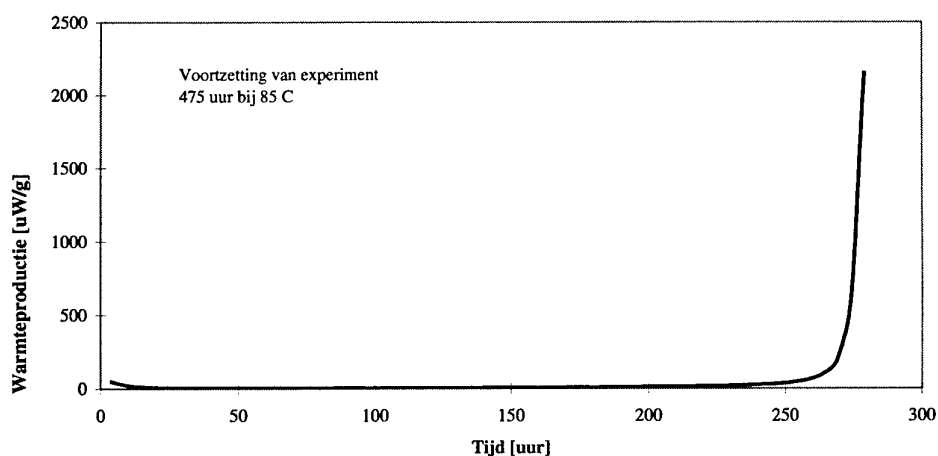
We gaan even terug naar figuur 11. Het sterk oplopen van de warmteproductie vindt plaats na ongeveer 500 uur bij 85 °C. In figuur 12 duurt het nog 275 uur voordat de weglomp wordt waargenomen, nadat het eerst 475 uur bij 85 °C is weggezet. De resterende 25 uur voordat het kruit weglomp bij 85 °C, nemen dus een tijdsperiode van 275 uur in beslag bij 75 °C, oftewel negenmaal langer bij een temperatuurverlaging van 10 °C. Hanteren we deze factor ook bij de volgende 10 °C temperatuurverlaging naar 65 °C, dan zal die 25 uur bij 85 °C oplopen tot $25 \cdot (9)^2 \approx 2025$ uur. De periode van meer dan 5000 uur bij 65 °C, zie figuur 13,

¹⁴ De legervoorraad bevat munitieartikelen met dit kruit.

lijkt dus voldoende lang om in het gebied van het toenemen van de warmteproductie te komen.¹⁵ Waarom dit toch niet wordt waargenomen is nog niet bekend.

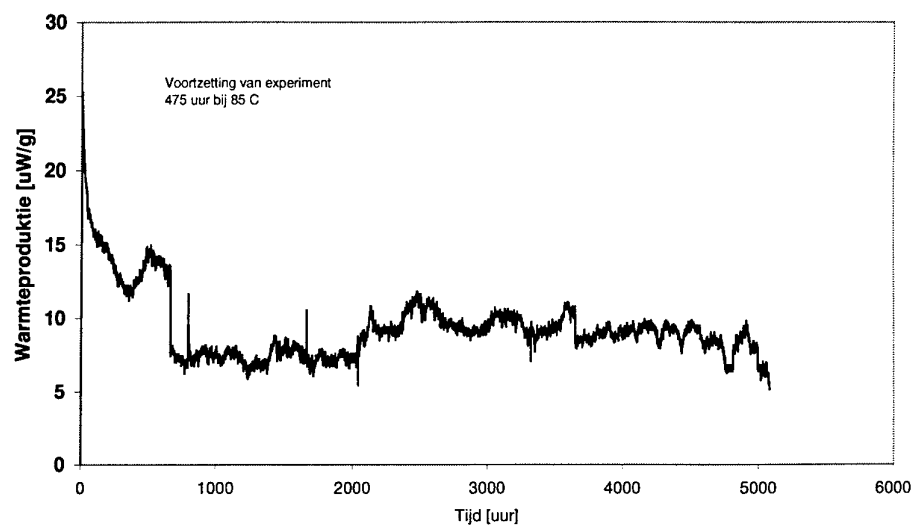


Figuur 11: Sterk oplopen van de warmteproductie na 475 uur; ook de twee experimenten die hier juist voor gestopt zijn, zijn aangegeven.



Figuur 12: Einde van de thermisch stabiele periode van DB-kruit 6981 bij 75 °C.

¹⁵ Het is bekend dat rond de 60 °C de kinetiek van het kruit verandert. Dit beïnvloedt de berekeningen voor de veilige opslagperiode, maar het voert hier te ver daar dieper op in te gaan. Zie echter ¹³.



Figuur 13: Warmteproductie van DB-kruit KB/PH 6981 bij 65 °C.

5 Conclusies

Bekeken is de warmtehuishouding in en de ijkingsprocedure van de WOM. De beeldvorming daaromtrent wordt niet éénduidig ondersteunt door de resultaten. Verder onderzoek is gestart (ABAQUS-berekeningen) om een goed beeld van de werking van het apparaat te krijgen. Ook kan hiermee bekeken worden welke verbeteringen in de signaalgrootte er nog zijn te behalen.

De invloed van vocht op SB-kruiten is overeenkomstig eerder gevonden resultaten, namelijk dat de warmteproductie toeneemt met een hogere relatieve vochtigheid bij 85 °C. Dit heeft een daling van de veilige diameter tot gevolg. De reactiekinetiek van kruiten bij hogere relatieve vochtigheid dient nog te worden bepaald.

Onder droge condities kan met behulp van silicagel de laagste warmteproductie worden ingesteld. Dit geldt niet voor de DB- en DEGDN-kruiten, waar een veel hogere warmteproductie wordt waargenomen. Het gebruik van silicagel bij warmteproductiemetingen wordt voor deze kruiten afgeraden.

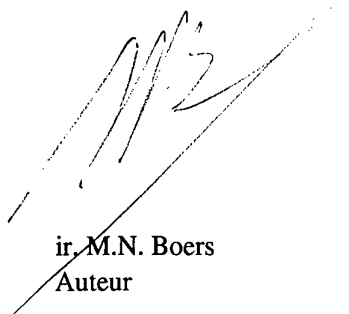
Via de werkzaamheden voor de AC310/SG I EWP heeft Nederland een goede bijdrage geleverd aan de standkoming van een aantal STANAG's. Momenteel wordt gewerkt aan de HFC STANAG voor het bepalen van de veilige opslagperiode van kruiten. Dit is geen nieuwe surveillancemethode voor het TNO-PML, maar wel voor veel andere landen. Verwacht wordt dat met deze methode een langere levensduur voor kruiten kan worden bepaald. De aanvang van de instabiele periode is bij diverse temperaturen in de WOM goed waar te nemen.

De resultaten in dit rapport geven een goed beeld van de complexiteit van een schijnbaar eenvoudige meettechniek als de warmteontwikkeling. Het onderzoeken van de geconstateerde effecten verhoogt de betrouwbaarheid van de surveillance van kruiten.

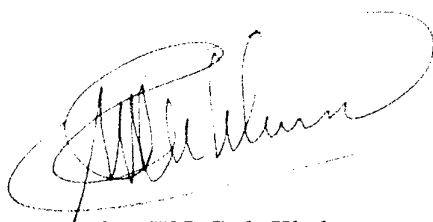
6 Ondertekening



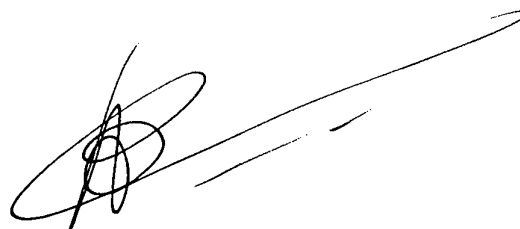
dr. B.J. van der Meer
Auteur/Projectleider



ir. M.N. Boers
Auteur



ing. W.P.C. de Klerk
Auteur



dr. A.C. van der Steen
Groepshoofd

REPORT DOCUMENTATION PAGE

(MOD-NL)

1. DEFENCE REPORT NO. (MOD-NL) TD99-0187	2. RECIPIENT'S ACCESSION NO.	3. PERFORMING ORGANIZATION REPORT NO. PML 1999-A94
4. PROJECT/TASK/WORK UNIT NO. 014.10232	5. CONTRACT NO. A96KL446	6. REPORT DATE December 1999
7. NUMBER OF PAGES 30 (excl. RDP & distribution list)	8. NUMBER OF REFERENCES 10	9. TYPE OF REPORT AND DATES COVERED Final
10. TITLE AND SUBTITLE Gun propellants stability research 1998 (Stabiliteit kruiden 1998)		
11. AUTHOR(S) Dr. B.J. van der Meer, M.N. Boers, W.P.C. de Klerk		
12. PERFORMING ORGANIZATION NAME(S) AND ADDRESS(ES) TNO Prins Maurits Laboratory, P.O. Box 45, 2280 AA Rijswijk, The Netherlands Lange Kleiweg 137, Rijswijk, The Netherlands		
13. SPONSORING AGENCY NAME(S) AND ADDRESS(ES) LBBKL-Munitiebedrijf, P.O. Box 3003, 3800 DA Amersfoort, The Netherlands		
14. SUPPLEMENTARY NOTES The classification designation Ongerubriceerd is equivalent to Unclassified.		
15. SUMMARY (MAXIMUM 200 WORDS (1044 BYTE)) <p>The results of investigations into the improvement of the gun propellant surveillance are presented in this report. In the project (A96KL446), observations were investigated that cannot be investigated in the standard surveillance project (A98KL414). A need for this was felt, as no change had been taken place in the surveillance for twenty years, while from time to time interesting results have been observed from time to time.</p> <p>Firstly, attention was focused on the heat generation apparatus and the measurement principle. Although, the principle of heat generation and the resulting signal in a thermo-element is known, there was no good visualisation of the physical process of heat generation and the resulting signal. Changes to the test procedure were applied to investigate the sensitivity of the mode of operation (calibration procedure, degree of filling, thermal pre-treatment of the test vessel).</p> <p>Subsequently, the atmosphere in the test vessel was varied; mainly the relative humidity of the air. The gun propellant was wetted by direct application of water. Measurements were conducted also in a very dry environment. It proves that for SB-propellants the heat production is the highest when the propellant is directly wetted. This was not observed for DB- and DEGDN-propellants. For those propellants the highest heat production was measured in a dry atmosphere. It is almost sure that this is not a result of a higher propellant decomposition rate, but what the origin is, is not known yet.</p> <p>Finally, work that has been performed through participation in the NATO 'Life Assessment Expert Working Party' will be reported. This party developed several STANAGs. In the last year, attention has been given to STANAG 4542, the Heat Flux Calorimetry STANAG and a STANAG concerning composite propellants (the latter two have no STANAG number yet, see Chapter 4.1).</p>		
16. DESCRIPTORS Gun propellants Heat measurements Stability Wetting		
17a. SECURITY CLASSIFICATION (OF REPORT) Ongerubriceerd	17b. SECURITY CLASSIFICATION (OF PAGE) Ongerubriceerd	17c. SECURITY CLASSIFICATION (OF SUMMARY) Ongerubriceerd
18. DISTRIBUTION AVAILABILITY STATEMENT Unlimited Distribution		17d. SECURITY CLASSIFICATION (OF TITLES) Ongerubriceerd

Distributielijst*

1	DWOO
2	HWO-KL
3*	HWO-KLu
4*	HWO-KM
5*	HWO-CO
6	DMKLu/MWF/MWFAW/MO Maj. J. Paap
7	DM&P TNO-DO
8*	DM&P TNO-DO, accountcoördinator KL
9*	TNO-FEL, Bibliotheek
10/12	Bibliotheek KMA
13*	Lid Instituuts Advies Raad PML BGen. prof. J.M.J. Bosch
14*	Lid Instituuts Advies Raad PML Cmdr. b.d. drs. G.M.W. Acda
15*	Lid Instituuts Advies Raad PML prof. ir. J.A. Schot
16*	Lid Instituuts Advies Raad PML prof. ir. K.F. Wakker
17	TNO-PML, Directie; daarna reserve
18	TNO-PML, Hoofd Divisie Munitietechnologie en Explosieveiligheid ir. P.A.O.G. Korting
19/22	TNO-PML, Divisie Munitietechnologie en Explosieveiligheid, researchgroep Eigenschappen Energetische Materialen dr. A.C. van der Steen, dr. B.J. van der Meer, ir. M.N. Boers, ing. W.P.C. de Klerk
23	TNO-PML, Bibliotheek
24	TNO-PML, Archief

* De met een asterisk (*) gemerkte instanties/personen ontvangen uitsluitend de titelpagina, het managementuitreksel, de documentatiepagina en de distributielijst van het rapport.